

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-68311

(P2005-68311A)

(43) 公開日 平成17年3月17日 (2005. 3. 17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 69/28	C O 8 G 69/28 Z N M	4 J O O 1
B 8 2 B 1/00	B 8 2 B 1/00	4 J O O 2
B 8 2 B 3/00	B 8 2 B 3/00	
C O 8 K 3/00	C O 8 K 3/00	
C O 8 L 77/06	C O 8 L 77/06	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-301172 (P2003-301172)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成15年8月26日 (2003. 8. 26)		大日本インキ化学工業株式会社
			東京都板橋区坂下3丁目35番58号
		(74) 代理人	100088764
			弁理士 高橋 勝利
		(72) 発明者	中嶋 道也
			千葉県千葉市若葉区原町778-2-30
			3
		(72) 発明者	海老根 俊裕
			千葉県市川市東菅野2-15-22

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法および複合体

## (57) 【要約】

【課題】 有機ポリマーの中に異なる複合化状態の2種以上の金属化合物を有する有機無機複合体および、その製造方法を提供することにある。

【解決手段】 ジカルボン酸ハロゲン化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液 (A) と、塩基性水溶液に溶解する金属化合物 (1) と、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物 (2) と、ジアミンとを含有する塩基性の水溶液 (B)、

とを混合攪拌し、重縮合反応させることを特徴とする有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法、及び該製造方法により得られる有機無機複合体。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ジカルボン酸ハロゲン化物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、塩基性水溶液に溶解する金属化合物（1）と、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物（2）と、ジアミンとを含有する塩基性の水溶液（B）、とを混合攪拌し、重縮合反応させることを特徴とする有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法。

## 【請求項 2】

前記金属化合物（1）が中性を示す水溶液に不溶性または難溶性である請求項 1 記載の有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法。

## 【請求項 3】

前記金属化合物（2）が金属酸化物である請求項 1 または 2 に記載の有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法。

## 【請求項 4】

前記金属化合物（2）が、前記ジアミンより高い塩基性を有する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法。

## 【請求項 5】

前記水溶液（B）が、水ガラスを含有する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機ポリマーと金属化合物の複合体の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法により製造される有機ポリマーと金属化合物との複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機ポリマーの中に異なる複合化状態の2種以上の金属化合物を有する有機無機複合体の製造方法及び該製造方法により得られる有機無機複合体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機ポリマーがもつ加工性、柔軟性等の特性と、無機物質が持つ耐熱性、耐摩耗性等、表面硬度等の特性を付与することを目的として、無機微粒子を有機ポリマー内に複合化することは広く検討されている。この方法によって複合化の効果を十分に発揮するには、粒径が極力小さい無機微粒子を高い充填率で複合化することが好ましい。無機微粒子の粒径が小さくなると、無機粒子の重量当たりの表面積が大きくなり有機材料と無機材料との界面領域が広くなることで高い補強効果が期待できる（面積効果）。また、無機微粒子の充填率が高くなると、当然複合化の効果が大きくなる（体積効果）。

## 【0003】

上記のような特徴を持つ有機無機複合体の表面近傍に、複合化された無機物とは異なる種類の金属化合物を担持することができると、さらに多様な機能を有機無機複合体に付与することが可能となる。この場合、ある種類の金属化合物を有機ポリマー全域にわたって小粒径（好ましくはナノオーダー）で高い充填率で分散させ、それとは異なる種類の金属化合物を、複合体の表面近傍に粒径の小さい状態で均一に分散させることで、有機ポリマーへの金属化合物による補強等の効果に加え、新たに触媒機能等の付加的機能を材料に付与することができる。しかしながら、有機ポリマーに金属化合物が種類毎に制御された形態で複合され、且つ製造が容易な材料は知られていない。

## 【0004】

無機材料と有機ポリマーとは表面特性、比重、熱不溶性、薬品不溶性の点で本質的に異なるため、無機材料を均一に高い充填率で微分散状態にするのはそもそもが極めて困難で

10

20

30

40

50

ある。加えて、ナノメートルオーダーの無機微粒子は通常高価な上、飛散等の恐れがあり取り扱い性が悪い。また、エクストリューダー等の大型分散器を用いて無機微粒子を有機マトリクスに強制的に混合しようとしても、例えば、200℃での熔融混練処理等の多量の熱エネルギーを必要とする（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

一方で、金属アルコキシドを加水分解重縮合反応させて金属酸化物とする、いわゆるゾルーゲル法を利用し、有機ポリマーにナノメートルオーダーの金属酸化物を複合化する方法も広く検討されている。本方法では、有機ポリマー中への金属化合物の均一な微分散が容易である上、常温～150℃程度の比較的低い温度で重縮合反応が生じるためにエネルギー的にも有利である。しかしながら、加水分解、及び重縮合の反応にそれぞれ長時間を要するため製造効率が極めて低い問題点がある。例えば、目的とする複合体を得るためには、加水分解のために室温で48時間攪拌処理した後、重縮合に100℃付近で21時間を要する例が知られている（例えば、特許文献2参照。）。また、それぞれの反応に室温で1日の後、更に80℃下で1日を要している例も知られている（例えば、特許文献3参照。）。 10

【0006】

また、ゾルーゲル法で有機無機複合体を得るためにはゾルーゲル反応を起こし得る金属アルコキシドが必須である。そのため、アルコキシドを形成しない金属種では複合化自体が不可能である。また、金属アルコキシド類は一般的に高価な材料であるため、複合体の高価格化は免れない。 20

【0007】

また、特許文献1においては2種類以上の無機微粒子を用いることで、また、特許文献2及び3では2種類以上の金属アルコキシドを用いることで、多種類の金属化合物を有機物に導入できる可能性はある。しかしながら、いずれの技術でも2種類以上の金属化合物を一方は有機ポリマー全体に、他方は、有機無機複合体表面近傍にといったような金属化合物によって異なった複合化状態で含有させることは困難である。

【0008】

また、固体高分子化合物にガラス転移温度以上にて、重金属化合物の蒸気を接触させることによる、高分子-金属クラスター複合体の製造方法が開示されている（例えば、特許文献4参照。）。この方法では、担持できるのが重金属化合物に限定されることに加え、重金属の昇華性、揮発性の化合物や錯化物を用いる必要があるため、担持金属の原料が限定される上、高価となってしまう。また、金属化合物が担持される領域は高分子化合物の表層付近に限定されるため、金属化合物による高分子化合物への物理的な補強効果等は皆無である。 30

【0009】

【特許文献1】特開平6-279615号公報 実施例1

【特許文献2】特開平8-157735号公報 実施例1

【特許文献3】特開平8-319362号公報

【特許文献4】特開2000-256489号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、有機ポリマーの中に異なる複合化状態の2種以上の金属化合物を有する有機無機複合体を提供することにある。金属化合物のうち一方は複合体全域にわたって粒径の小さい（好ましくはナノオーダー）金属化合物が高い充填率で分散することで、有機ポリマーを補強することに加え、該金属化合物が有する各種機能を複合体に付与し、他方の金属化合物種は、材料の表面近傍に粒径の小さい状態で均一に分散することで、その金属化合物が持つ触媒機能等の表面での分散状態が作用する機能を材料に付与することができる。加えて、このような構造を持つ複合体を一工程のみで製造できる簡便な製造方法を提供することである。 50

## 【 発明を解決するための手段 】

## 【 0011 】

本発明者らは、ジカルボン酸ハロゲン化物を有機溶媒に溶解した有機溶液（Ａ）と、塩基性水溶液に溶解する金属化合物（１）と、２種以上の金属元素を有しその金属元素の１種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物（２）とジアミンとを含有する塩基性の水溶液（Ｂ）とを混合攪拌し、重縮合反応させることで有機ポリマーと金属化合物との複合体を常温、常圧下での１ステップの迅速な反応により簡便に製造できることを見出して、本発明を完成するに至った。

## 【 0012 】

すなわち本発明は、ジカルボン酸ハロゲン化物を有機溶媒に溶解した有機溶液（Ａ）と、塩基性水溶液に溶解する金属化合物（１）と、２種以上の金属元素を有しその金属元素の１種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物（２）と、ジアミンとを含有する塩基性の水溶液（Ｂ）、

とを混合攪拌し、重縮合反応させることを特徴とする有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法を提供する。

## 【 0013 】

また、本発明は、上記方法により得られる有機ポリマーと金属化合物との複合体を提供する。

## 【 発明の効果 】

## 【 0014 】

本発明により得られる有機ポリマーと金属化合物との複合体は、ナノメートルオーダーの粒径の金属化合物がポリマー中の全域にわたって微分散している。また、該金属化合物の含有量も容易に４０質量％以上に行うことができる。また、該複合体上には、前述の金属化合物とは別種または同種の金属化合物が、前述の金属化合物とは異なる担持状態（サブミクロン～ナノメートルオーダー、表面近傍、微分散状態）で密着性よく担持されている。そのため有機材料の有する加工性や柔軟性と、ポリマー中に高い質量割合で複合化された金属化合物が持つ機能（例えば、硬度、触媒能、絶縁性、半導体性、電子導電性、イオン導電性、高比表面積、高耐熱性、耐摩耗性、温度変化や吸湿に対する寸法安定性等）に加え、有機ポリマーと金属化合物との複合体上に担持した金属化合物による各種機能（例えば反応触媒能、光触媒能等）を兼備した有機無機複合体を提供することができる。

## 【 0015 】

また本発明では、以上の特徴を持つ有機無機複合体を、常温常圧下での短時間の操作で得ることができた。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0016 】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明はジカルボン酸ハロゲン化物を有機溶媒に溶解した有機溶液（Ａ）と、塩基性水溶液に溶解する金属化合物（１）と、２種以上の金属元素を有しその金属元素の１種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物（２）と、ジアミンとを含有する塩基性の水溶液（Ｂ）

とを接触させ、液中のモノマーの重縮合反応を行うことにより有機ポリマーと金属化合物との複合体を得るものである。

## 【 0017 】

本発明では常温、常圧下での１０秒～数分程度の攪拌操作により、有機溶液（Ａ）中のモノマーと水溶液（Ｂ）中のジアミンとが迅速に反応し有機ポリマーが収率よく得られる。その際、金属化合物（２）中のアルカリ金属が、重合の際に発生するハロゲン化水素の除去剤として作用することで有機ポリマーの重合反応を促進すると同時に、金属化合物（２

）中のアルカリ金属以外の金属元素から成る金属化合物（以下、金属化合物（３）と言う）が固体へと転化する。一例を挙げると、金属化合物（２）がタングステン酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ）の場合は、金属化合物（３）は酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）となる。その際、有機ポリマーの重合反応と金属化合物の固体への転化とは、どちらか一方のみが生じることはなく平行して起こるため、金属化合物（３）の微粒子が有機ポリマーに微分散した有機無機複合体が得られる。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明によって得られた有機無機複合体では、金属化合物（２）から、該化合物を構成するアルカリ金属がほぼ完全に除去された金属化合物（３）の形態で、複合無機成分が有機ポリマー中に均一に複合されている。

10

#### 【 0 0 1 9 】

また、複合された金属化合物（３）の粒子サイズはナノメートルオーダーと微粒子状態であり、更に無機成分含有率も 4 0 w t % 以上と高い比率とすることができる。

また、金属化合物（１）が 1  $\mu\text{m}$  以下の微粒子状態且つ 9 0 % 以上の高い収率で、有機ポリマーと金属化合物の複合体上に分散している。金属化合物（１）が複合体上に存在しても、有機ポリマー中での金属化合物（３）は、特有のナノ分散構造や性質をそのまま保持している。

#### 【 0 0 2 0 】

水溶液（Ｂ）の構成成分である金属化合物（２）及びジアミンは水溶液中でいずれも塩基性（ジアミン、金属化合物（２）の種類や濃度にもよるが、通常 p H 1 3 以上の強塩基性）を示すが、反応が進行するに従いこれら塩基源が消費され、水溶液（Ｂ）は中性へと近づく。水溶液（Ｂ）中に予め溶解していた金属化合物（１）が中性を示す水溶液に不溶性または難溶性であれば、上記の有機無機複合体の生成反応が進行し、水溶液（Ｂ）が中性に近づくにつれ水溶液（Ｂ）中では溶解状態で存在できなくなり、有機ポリマーと金属化合物の複合体上に析出しやすくなるため好ましい。また、水溶液（Ｂ）の好ましい初期 p H は金属化合物を溶解しやすくなることで、金属化合物の複合体中の含有率を高くできるという理由から、1 1 以上が好ましく、より好ましくは 1 3 以上である。

20

#### 【 0 0 2 1 】

また、上記の反応速度は迅速なため、金属化合物（１）の粒子は成長することなく 1  $\mu\text{m}$  以下の微粒子状で析出する。以上の反応機構によりポリアミドと金属化合物（３）との複合体上に金属化合物（１）が微細な粒子として担持された、有機ポリマーと金属化合物との複合体が得られる。

30

#### 【 0 0 2 2 】

有機溶液（Ａ）に用いる有機溶媒として水に対して非相溶な溶媒を用いた場合、生じる重縮合反応は有機溶液（Ａ）と水溶液（Ｂ）の界面のみで生じる界面重縮合となる。この場合は得られる有機ポリマーの分子量を容易に高くすることができるため、繊維形状の複合体が得られやすい。また、有機溶液（Ａ）と水溶液（Ｂ）の界面で生じた複合体膜を引き上げつつ紡糸することで、強度の高い長繊維を得ることもできる。

#### 【 0 0 2 3 】

逆に有機溶媒として水に対して相溶するものを用いた場合には、有機溶媒と水とが乳化した状態で重合が生じるため、粉体形状の複合体が容易に得られる。

40

#### 【 0 0 2 4 】

本発明での有機溶液（Ａ）に用いるジカルボン酸ハロゲン化物として用いることができるモノマーとしては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物、およびイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物、あるいはこれら芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基などで置換した芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物などが例として挙げられる。これらは単独で、または２種以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、アジポイルクロライド、アゼラオイルクロライド、セバシルクロライド等の脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物を使用すると、繊維状の有機無機複合体を容易に得ることができ、該複

50

合体を不織布等へ加工することもできるため特に好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明での水溶液 ( B ) に用いるジアミンとしては、有機溶液 ( A ) 中の各モノマーと反応し、有機ポリマーを生成するものであれば特に制限なく用いることができる。具体的には、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタンなどの脂肪族ジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 3-ジアミノナフタレンなどの芳香族ジアミン、あるいはこれら芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、またはアルキル基などで置換した芳香族ジアミンなどが例として挙げられる。これらは単独または2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン等の脂肪族ジアミンを使用すると、繊維状の有機無機複合体を容易に得ることができ不織布等へも加工することができるため特に好ましい。

10

【 0 0 2 6 】

本発明での有機溶液 ( A ) 及び水溶液 ( B ) 中のモノマー濃度としては重合反応が十分に進行すれば特に制限されないが、各々のモノマー同士を良好に接触させる観点から、0. 0 1 ~ 3 モル / L の濃度範囲、特に 0. 0 5 ~ 1 モル / L が好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明での水溶液 ( B ) に用いる金属化合物 ( 1 ) としては、塩基性水溶液に少なくとも一部は溶解する必要がある。金属化合物 ( 1 ) が水溶液 ( B ) に溶解することで、金属化合物 ( 1 ) は有機ポリマーとガラスとの複合体上の表面近傍に微分散かつ密着状態で担持される。また、水溶液 ( B ) 中に溶解させた金属化合物が合成後のろ過や水洗の工程で流出することなく、収率よく該複合体上に担持されるためには、金属化合物 ( 1 ) は中性を示す水溶液に不溶性または難溶性であることが好ましい。

20

【 0 0 2 8 】

本発明に用いる金属化合物 ( 1 ) の塩基性溶液への溶解量は、 $pH 13$  の常温下の塩基性溶液に  $100 \text{ mg} / \text{L}$  以上であることが好ましい。この量よりも溶解量が小さいと、金属化合物が持つ機能を十分に発揮させる量を該複合体上に微粒子状に担持することができない。また、上記値よりも溶解量が少なく金属化合物が溶解しない場合には、該化合物が粗大な粒子状となり該複合体上に担持されることにより、担持重量当たりの金属化合物の表面積が小さくなるため十分な機能を発揮できなくなるばかりか、該複合体との接着性が乏しく、金属化合物粒子が脱落しやすくなる恐れがある。また、本発明に用いる金属化合物 ( 1 ) の中性溶液への溶解量は、 $pH 7$  付近の常温下の中性水溶液に  $50 \text{ mg} / \text{L}$  以下である、いわゆる不溶性または難溶性であることが好ましい。この量よりも溶解量が多い場合には、該複合体の合成後のろ過や水洗の工程で金属化合物が流出し、担持効率が低くなり、目的とする担持量が得られにくくなる場合がある。

30

【 0 0 2 9 】

本発明で用いられる金属化合物 ( 1 ) の金属種は、上記の溶解特性を示す化合物を有するものであればいずれの金属も用いることができる。リチウム、マグネシウムカルシウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、金、モリブデン、タングステン、パラジウム、ルテニウムなどの遷移金属、アルミニウム、亜鉛、インジウム、スズ、鉛、アンチモン等の典型金属を例示することができるが、これらに限定されない。また、金属元素が2種以上含まれる複合化合物を用いることもできる。また、化合物種としては上記溶解特性を満たすものであれば酸化物、ハロゲン化物、水酸化物や、各種金属のシュウ酸塩、炭酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩等を制限なく用いることができる。そのため、本発明では極めて多種多様の金属酸化物を容易に担持することができる。

40

【 0 0 3 0 】

本発明に金属化合物 ( 1 ) として、好適に用いられる金属化合物を例示すると、リン酸

50

リチウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属化合物、酸化タングステン(VI)、酸化バナジウム(V)、酸化コバルト(II)、水酸化コバルト(II)、シュウ酸コバルト(II)、酸化ニオブ(II)、水酸化鉄(II)、酸化ニオブ(V)、酸化モリブデン(VI)、酸化チタン(IV)、水酸化マンガン(II)、酸化金(III)、水酸化金(III)、塩化銀(I)、臭化銀(I)、ヨウ化銀(I)、ヨウ素酸銀(I)、炭酸銀(I)、酸化銀(I)、硫化銀(I)、塩化銅(I)、臭化銅(I)、ヨウ化銅(I)、酸化銅(I)、水酸化銅(II)、塩基性炭酸銅(II)、酸化銅(II)、リン酸銅(II)、シュウ酸銅(II)、酸化レニウム(VI)、水酸化パラジウム(II)、水酸化ルテニウム(IV)等の遷移金属化合物、酸化スズ(II)、水酸化スズ(II)、水酸化アルミニウム、リン酸アルミニウム、水酸化インジウム(III)、シュウ酸ニッケル(II)、酸化亜鉛(II)、水酸化亜鉛(II)、酸化鉛(II)、リン酸鉛(II)、水酸化鉛(II)等の典型金属化合物が挙げられる。これら金属化合物は水に溶解させて用いるため、水和物であっても良い。これらは単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0031】

有機無機複合体中の金属化合物(1)の含有率は、金属化合物(1)を水溶液(B)に溶解させる量により容易に制御できる。含有率としてはとくに限定はされないが、該複合体の全質量に対して0.01~20質量%の範囲であることが好ましく、0.1~10質量%の範囲であればより好ましい。金属化合物(1)の含有率が0.01質量%以下であると、金属化合物(1)に由来する機能が十分に得られないおそれがある。また、20質量%を越える金属化合物(1)の担持効果が飽和するうえに、該複合体の成型性や柔軟性が損なわれるおそれがある。

#### 【0032】

本発明での水溶液(B)に用いる、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる1種の金属化合物(2)としては、金属酸化物が最も好ましい。また、金属化合物(2)は一般式 $A_xM_yB_z$ として表すことができる化合物を挙げることができる。Aがアルカリ金属元素であり、Mがアルカリ金属以外の金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素であり、BがO、CO<sub>3</sub>、OHからなる群から少なくとも1種選ばれる基であるものが挙げられる。x、y、zは、A、MとBの結合を可能とする数である。上記一般式 $A_xM_yB_z$ で表される化合物は、水に完全または一部溶解し塩基性を示すものが好ましい。また、有機ポリマーに複合化される金属化合物(3)が、水に殆どまたは全く溶解しない金属化合物(2)を用いることが好ましい。

#### 【0033】

本発明で用いられる金属化合物(2)の内、上記一般式中のBがOである化合物としては、亜鉛酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、亜クロム酸ナトリウム、亜鉄酸ナトリウム(ナトリウムフェライト)、モリブデン酸ナトリウム、スズ酸ナトリウム、タンタル酸ナトリウム、亜テルル酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム、バナジン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、ジルコン酸ナトリウム等のナトリウム複合酸化物や、亜鉛酸カリウム、アルミン酸カリウム、亜クロム酸カリウム、モリブデン酸カリウム、スズ酸カリウム、マンガン酸カリウム、タンタル酸カリウム、亜テルル酸カリウム、鉄酸カリウム、チタン酸カリウム、バナジン酸カリウム、タングステン酸カリウム、金酸カリウム、銀酸カリウム、ジルコン酸カリウム等のカリウム複合酸化物、アルミン酸リチウム、モリブデン酸リチウム、スズ酸リチウム、マンガン酸リチウム、タンタル酸リチウム、チタン酸リチウム、バナジン酸リチウム、タングステン酸リチウム、ジルコン酸リチウム等のリチウム複合酸化物のほかルビジウム複合酸化物、セシウム複合酸化物を用いることができる。

#### 【0034】

金属化合物(2)中のアルカリ金属以外の金属元素から成る金属化合物であり、本発明において有機ポリマーに複合化される金属化合物(3)としては、金属化合物(2)の上記一般式

10

20

30

40

50

$A \times M y B z$  での  $B$  が  $O$  の場合、 $M y O (z - x / 2)$  としてあらわされる。このとき金属化合物 (2) 中のアルカリ金属を有する部分  $A \times O (x / 2)$  は水と直ちに反応し、水酸化アルカリ  $x A O H$  となり、水溶液 (B) に塩基性を付与することで金属化合物 (1) の溶解に寄与する上に、重合反応の際に発生するハロゲン化水素の除去材として作用する。上記化合物 (2) 中での化合物を用いて一例を挙げると、金属化合物 (2) がスズ酸ナトリウム ( $N a_2 S n O_3$ ) の場合は金属化合物 (3) は  $S n O_2$  に相当する。その際に発生するアルカリ金属含有分である  $N a_2 O$  が水溶液 (B) 中の水 1 分子と反応し  $2 N a O H$  となり、これが水溶液 (B) に溶解し水溶液 (B) が塩基性を呈することにより、金属化合物 (1) が水溶液 (B) 中で可溶となる。それと同時に、重合反応の際に発生するハロゲン化水素の除去材としても作用もする。

10

#### 【 0 0 3 5 】

上記一般式中の  $B$  が  $C O_3$  と  $O H$  との双方の基を含む金属化合物 (2) としては、炭酸亜鉛、炭酸ニッケル、炭酸ジルコニウム、炭酸コバルト、炭酸スズ、炭酸カルシウム等を例示することができる。

#### 【 0 0 3 6 】

これらの金属化合物 (2) は水に溶解させて用いるため、水和物であっても良い。また、これらは単独で、または 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【 0 0 3 7 】

本発明での水溶液 (B) には水ガラスが含まれてもよい。水ガラスを共存させた状態で重合反応を行わせることで、有機ポリマーと金属化合物 (3) とガラスとからなる複合体上に金属化合物 (1) が担持された有機無機複合体を得ることができる。使用する場合の水ガラスとしては、J I S K 1 4 0 8 に記載された水ガラス 1 号、2 号、3 号などの  $A_2 O \cdot n S i O_2$  の組成式で表され、 $A$  がアルカリ金属、 $n$  の平均値が 1. 8 ~ 4 のものが挙げられる。水ガラス中に含まれるアルカリ金属もまた、金属化合物 (2) 中のアルカリ金属と同様に、重合の際に発生する際の酸除去剤として作用することで、重合反応を促進する。

20

#### 【 0 0 3 8 】

有機無機複合体中の金属化合物 (3) の含有率は、水溶液 (B) 中のアルカリ金属化合物 (2) の濃度を調整することによって制御できる。本発明の有機無機複合体に含まれる金属化合物 (3) の含有率は有機無機複合体 (A) の全質量に対して 5 ~ 8 0 質量 % の範囲が好ましく、2 0 ~ 7 0 質量 % の範囲であればより好ましい。金属化合物 (3) の含有率が 5 質量 % 未満であると、金属化合物が有機無機複合体に与える金属化合物固有の機能が小さくなる。8 0 質量 % を越えて多すぎると、有機無機複合体に与える有機ポリマーの機能が低下することにより、加工性に乏しくなったり、不織布として用いる場合には抄紙物の強度が小さくなったりする弊害が現れる。

30

#### 【 0 0 3 9 】

水溶液 (B) 中の金属化合物 (2) の濃度は、有機溶液 (A) 及び水溶液 (B) 中のモノマー濃度によってある程度は決定されるが、有機無機複合体の高収率を維持し、且つ重合時の過剰な発熱により生じる有機溶液 (A) 中のモノマーと水との副反応を防止する理由から、1 ~ 5 0 0 g / L の範囲が好ましい。

40

#### 【 0 0 4 0 】

金属化合物の含有率が少ない有機無機複合体を製造することを目的として、水溶液 (B) 中の金属化合物 (2) の濃度を低くした場合には、合成系内のアルカリ金属量が不足することにより起因して、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素を十分に中和できなくなり、反応を進行させることが困難な場合がある。その場合には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの酸受容体を水溶液 (B) に添加したり、上記酸受容体の溶液を合成系に後添加してもよい。

#### 【 0 0 4 1 】

本発明では水溶液 (B) に用いる金属化合物 (2) が前記ジアミンより高い塩基性を有することが好ましい。より具体的には、水溶液 (B) 中の金属化合物 (2) が溶解するこ

50



とによるpH値が、水溶液（B）中のジアミンが溶解することによるpH値よりも高いことが好ましい。金属化合物（2）中のアルカリ金属は、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素を中和して重縮合反応を促進させる作用を有することはすでに述べたが、この時金属化合物（2）が有する塩基性がジアミンが有する塩基性よりも低いと、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素が金属化合物（2）中のアルカリ金属と反応せずにジアミンと反応する副反応が優先的に生じ、その結果ジアミンが消費され、ポリマーの収率が大きく低下してしまう恐れがある。加えて、この副反応が生じると金属化合物（2）は該化合物中のアルカリ金属が除去されないため、金属化合物（3）に転化せず、水溶液（B）中に溶解状態で残存し有機ポリマーとの複合化が生じなくなるため、金属化合物（3）の収率も大幅に低下する。

#### 【0042】

金属化合物（2）が持つ塩基性が低い場合は、これよりも更に塩基性が低いジアミンを選択することで、目的とする重合反応を収率よく行わせることができる。ジアミンが脂肪族の場合は、炭素数が少ないほど塩基性が低くなる傾向がある。またジアミンが芳香族の場合はいずれの化合物でも一般的に塩基性が低いためいずれも好適に用いることができる。

#### 【0043】

また、本発明では有機溶液（A）と水溶液（B）とを良好に接触させることを目的として公知慣用の界面活性剤を用いることができる。

#### 【0044】

また、本発明では水素、炭化水素や一酸化炭素等の還元性雰囲気や、窒素、ヘリウムやアルゴン等の不活性雰囲気中において、有機無機複合体の耐熱性の範囲内で加熱処理を行うことで、複合化した金属化合物を金属にまで還元して用いることもできる。

#### 【0045】

本発明での有機無機複合体の製造装置は、有機溶液（A）と水溶液（B）とを良好に接触反応させることができる製造装置であればとくに限定されず連続式、バッチ式のいずれの方式でも可能である。連続式の具体的な装置としては大平洋機工株式会社製「フラインプローミルFM-15型」、同社製「スパイラルピンミキサSPM-15型」、あるいは、インダク・マシネンバウ・ゲーエムベー（INDAG Maschinenbau GmbH）社製「ダイナミックミキサDLM/S215型」などが挙げられる。バッチ式の場合は有機溶液と水溶液の接触を良好に行わせる必要があるのでプロペラ状翼、マックスブレンド翼やファウドラ翼等を持つような汎用の攪拌装置を用いることができる。

#### 【0046】

有機溶液（A）中の成分に脂肪族ジカルボン酸ハロゲン化物を、水溶液（B）中の成分に脂肪族ジアミンを用いた場合には、重合操作の際に強固なゲル状物が生成する場合がある。その場合にはゲルを破碎し反応を進行させるために高い剪断力を持つミキサーを用いることが好ましく、例としてはオスタライザー（OSTERIZER）社製ブレンダーなどが挙げられる。

#### 【0047】

有機溶液（A）と水溶液（B）とを重縮合反応させる温度は、例えば-10～50℃の常温付近の温度範囲で十分に反応が進行する。加圧、減圧も一切必要としない。また、重合反応は用いるモノマー種や反応装置にもよるが通常10分以下で完結する。

#### 【実施例1】

#### 【0048】

以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。特に断らない限り、「部」は「質量部」を表す。

#### 【0049】

#### （実施例1）

（塩化銀（I）/酸化アルミニウム（アルミナ）/ポリアミド複合体）

イオン交換水81．1部に1，6-ジアミノノヘキサン1．58部、金属化合物（1）と

10

20

30

40

50

して塩化銀 (I) 0.1 部、金属化合物 (2) としてアルミン酸ナトリウム・n 水和物 ( $\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}/\text{NaOH} = 0.8$ ) 2.26 部を入れ、室温で15 分間攪拌し、均質透明な水溶液 (B) を得た。室温下でこの水溶液をオスタライザー社製ブレンダー瓶中に仕込み、毎分10000 回転で攪拌しながら、アジボイルクロライド2.49 部をトルエン44.4 部に溶解させた有機溶液 (A) を20 秒かけて滴下した。生成したゲル状物をスパチュラで碎き、さらに毎分10000 回転で40 秒間攪拌した。この操作で得られたパルプ状の生成物が分散した液を、直径90 mm のヌッチェを用い目開き4  $\mu\text{m}$  のろ紙上で減圧濾過した。ヌッチェ上の生成物をメタノール100 部に分散させスターラーで30 分間攪拌し減圧濾過することで洗浄処理を行った。引き続き同様な洗浄操作を蒸留水100 部を用いて行い、淡青色の有機無機複合体ウエットケーキを得た。

10

【0050】

得られた有機無機複合体を、蒸留水に0.2 g/dL の濃度に分散させた分散液200 g を直径55 mm のヌッチェを用い目開き4  $\mu\text{m}$  のろ紙上で減圧濾過した。得られたケーキを170℃、5 MPa/cm<sup>2</sup> の条件で2 分間熱プレスを行い不織布を作成した。得られた不織布は柔軟性に富むものであり、折り曲げても粒子の脱落は一切なかった。

【0051】

(実施例2)

(水酸化亜鉛 (II) / 酸化ジルコニウム / ポリアミド複合体)

水溶液 (B) としてイオン交換水81.1 部に1, 6-ジアミノヘキサン1.58 部、金属化合物 (1) として水酸化亜鉛 (II) 0.15 部、金属化合物 (2) として炭酸ジルコニウムカリウム ( $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ ) 3.79 部を入れ攪拌して得られた均質溶液を用いた以外は、実施例1 に記載した方法と同様にして、白色の有機無機複合体を得た。また、実施例1 に記載した方法と同様の方法によって不織布を作成した。得られた不織布は柔軟性に富むものであった。

20

【0052】

(比較例1)

(金属化合物 (1) 非担持)

水溶液 (B) に塩化銀 (I) を加えないこと以外は、実施例1 に記載した方法と同様にして、白色の有機無機複合体を得た。次いで、実施例1 に記載した方法と同様の方法によって、有機無機複合体の不織布を作成した。

30

【0053】

(比較例2)

(金属化合物 (1) として、塩基性水溶液に溶解しない化合物を用いた場合)

水溶液 (B) に塩化銀 (I) の代わりに酸化鉄(III) 0.1 g を導入した。室温下での1 時間以上での攪拌操作でも酸化鉄 (III) は殆ど溶解せず、粉体のままであった。該水溶液を用いた以外は、実施例1 に記載した方法と同様にして、茶色の有機無機複合体を得た後、該複合体からなる不織布を作成した。本材料では合成後、及び洗浄時のろ過工程において酸化鉄粉末が複合体から分離、脱落し均一状態の複合体が得られなかった。また該不織布は酸化鉄がまだらに分散した状態で、折り曲げると茶褐色の粉体が手に付着したり脱落したりした。

40

【0054】

以上、実施例及び比較例に記載されたいずれの水溶液 (B) とも、ワットマン製 pH 試験紙「タイプCF」により簡易的にpH 値を測定したところ、13 以上の値を示した。

【0055】

上記実施例1、実施例2、比較例1 および比較例2 で得られた有機無機複合体、および不織布について、以下の項目の測定、あるいは試験を行い、得られた結果を表1 及び2 に示した。

【0056】

(a) 無機成分含有率 (灰分) の測定法 (灰分測定法)

有機無機複合体に含まれる無機成分の含有率の測定法は以下の通りである。

50

有機無機複合体絶乾後に精秤（複合体質量）し、これを空气中、600℃で3時間焼成しポリマー成分を完全に焼失させ、焼成後の質量を測定し灰分質量（＝無機成分質量）とした。下式により無機分含有率を算出した。

無機成分含有率（質量％）＝（灰分質量／複合体質量）×100

【0057】

（b）有機無機複合体中の金属化合物種の検証（FP法）

不織布を3cm角に切り出し、これを開口部が直径20mmの測定用ホルダーにセットし測定用試料とした。該試料を理化学電気工業株式会社製蛍光X線分析装置「ZSX100e」を用いて全元素分析を行った。得られた全元素分析の結果を用い、測定用試料の試料データ（与えたデータは、試料形状；フィルム、化合物種；酸化物、補正成分；セルロース、実測した試料の面積当たりの質量値）を装置に与えることにより、FP法（Fundamental Parameter法；試料の均一性、表面平滑性を仮定し装置内の定数を用いて補正を行い成分の定量を行う方法）にて該複合体中の元素存在割合を算出した。

10

【0058】

いずれの実施例で得られた試料でも、金属化合物（1）は、0.1質量％の誤差範囲内で水溶液（B）への金属化合物の仕込み量から算出した予測値と一致したため、本数値を金属化合物（1）量とした。本結果より、目的とする金属化合物（1）が系外に流出することなく複合体上に高効率で担持されていることが明らかとなった。ただし、実施例2では担持された水酸化亜鉛（II）が、不織布作成工程にて170℃で加熱した際に脱水が生じたことにより、酸化亜鉛（III）に転化したと推定された。その一方で、比較例3で作成した複合体では、金属化合物（1）は洗浄、ろ過操作等により酸化鉄（III）が脱落したことにより、仕込み量の80％以下しか担持されていなかった。

20

【0059】

また、FP法から算出した金属化合物（3）量は、（a）の灰分測定法より算出した値と良い一致を示した。この値を金属化合物（3）量とした。この値から、金属化合物（3）が有機無機複合体中に大量に（40質量％以上）存在していることがわかった。

【0060】

また、本測定ではアルカリ金属はいずれの実施例、比較例とも0.03質量％以下しか検出されず、本発明でのポリマーの重縮合および金属化合物（3）の金属化合物（2）へのアルカリ除去及び固体化反応が予測された反応機構のとおり行われていることが明らかとなった。

30

【0061】

（c）無機成分の粒径測定

有機無機複合体を170℃、20MPa/cm<sup>2</sup>、の条件で2時間熱プレスを行い、厚さ約1mmの有機無機複合体からなる薄片を得た。これをマイクロトームを用いて厚さ75nmの超薄切片とした。得られた切片を日本電子社製透過型電子顕微鏡「JEM-200CX」にて100000倍の倍率で観察した。金属化合物（3）に相当する無機成分は暗色の像として、明るい有機ポリマーに微分散しているのが観察された。100個の無機粒子の粒径を測定し、その平均値を無機成分平均粒径とした。

40

【0062】

（d）金属化合物（1）粒子の表面分散状態の測定

不織布を1cm角に切り出し、炭素を10nmの厚さで蒸着して得た試料を、日立社製電解放射型走査電子顕微鏡「SEM-EDX」を用いて元素マッピングを行い、担持させた金属化合物粒子の分散状態を測定した。なお、本測定法での金属化合物粒子の大きさの分解能は1μmである。

【0063】

本測定の結果、実施例1及び実施例2で得られた有機無機複合体においては、いずれも1μm以上の粗大な金属化合物（1）粒子が生じておらず、分布状態もきわめて均一であることが確認された。一方、比較例3（塩基性水溶液に溶解しない化合物を用いた場合）

50

では用いた金属化合物の粒径に相当する  $10\mu$  以上の粗大粒子が二次粒子を作りつつ不均一な状態で分布していることが確認された。

【 0 0 6 4 】

(e) 金属化合物 (1) の担持収率の算出

(b) で行った金属化合物の定量結果より、有機無機複合体中の金属化合物 (1) の総量を算出した。この値を用い下式より金属化合物 (1) の担持収率を算出した。

金属化合物の担持収率 (%) = (有機無機複合体中の金属化合物 (1) 量 / 金属化合物 (1) 仕込み量)  $\times 100$

【 0 0 6 5 】

(f) 比表面積の測定

不織布 0.2 g を湯浅アイオニクス社製全自動ガス吸着装置「オートソープ 1 C」にセットして、窒素ガスを用いて相対圧力 0 ~ 1 の間で吸着、脱離曲線を測定した。この測定結果を B E T 多点法により解析し、有機無機複合体不織布の比表面積 ( $m^2/g$ ) を測定した。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2
金属化合物 (3) 種	$Al_2O_3$	$ZrO_2$
金属化合物 (3) 含有率 (質量%)	41	44
金属化合物 (3) 粒径 (nm)	10	120
金属化合物 (1) 種	$AgCl$	$Zn(OH)_2$
金属化合物 (1) 含有率 (質量%)	1.8	2.6
金属化合物 (1) 粒径 ( $\mu m$ )	1 以下	1 以下
金属化合物 (1) 担持収率 (%)	98	94
比表面積 ( $m^2/g$ )	75	30

【 0 0 6 7 】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2
金属化合物 (3) 種	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$
金属化合物 (3) 含有率 (質量%)	40	40
金属化合物 (3) 粒径 (nm)	10	10
金属化合物 (1) 種	—	$Fe_2O_3$
金属化合物 (1) 含有率 (質量%)	—	1.2
金属化合物 (1) 粒径 ( $\mu m$ )	—	30
金属化合物 (1) 担持収率 (%)	—	76
比表面積 ( $m^2/g$ )	76	72

10

## 【0068】

表 1 の実施例 1 および実施例 2 の結果より、本発明によって得られた有機無機複合体では、複合無機成分が金属化合物 (2) を構成するアルカリ金属がほぼ完全に除去された金属化合物 (3) の形態で、有機ポリマー中に均一に複合されていることがわかる。また、その金属化合物 (3) の粒子サイズはナノメートルオーダーと微粒子状態な上、無機成分含有率も 40 wt % 以上と高い比率とすることができた。また、金属化合物 (1) が 1  $\mu m$  以下の微粒子状態且つ 90 % 以上の高い収率で、有機ポリマーとガラスの複合体上に分散していることが明らかとなった。表 2 の比較例 1 と実施例 1 とは金属化合物 (1) の有無以外は大きな構造等の差は無く、有機ポリマー中での金属化合物 (3) (ここでは  $Al_2O_3$ ) のナノ分散構造や性質をそのまま保持した。また本発明では、以上の特徴を持つ有機無機複合体を、常温常圧下での短時間の操作で得ることができた。

20

30

## 【0069】

一方、表 2 で示されたとおり、金属化合物 (1) として比較例 2 のように塩基性水溶液に溶解しない化合物を用いた場合では、金属化合物粒子が 30  $\mu m$  と粗大状態で担持された上、複合化工程で複合体より脱落しやすくなったことより担持収率も低下した。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0070】

本発明の製造方法により得られる有機ポリマーと金属化合物との複合体は、有機材料の有する加工性や柔軟性と、ポリマー中に高い質量割合で複合化された金属化合物が持つ機能 (例えば、硬度、触媒能、絶縁性、半導体性、電子導電性、イオン導電性、高比表面積、高耐熱性、耐摩耗性、温度変化や吸湿に対する寸法安定性等) とに加え、有機ポリマーと金属化合物との複合体上に担持した金属化合物による各種機能 (例えば反応触媒能、光触媒能等) を兼備した有機無機複合体を提供することができる。

40

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4J001 DA01 DB04 DC12 DC14 DD01 DD04 DD16 EB02 EB06 EB08  
EB09 EB33 EB36 EB37 EC03 EC05 EC06 EC07 EC08 EC43  
EC45 EC46 EC47 EC48 EC56 EE04E EE06E EE08E EE09D EE09E  
EE16E FA01 FB03 FB05 FC03 FC05 GA13 GB02 GC03 GC04  
JB18 JB24 JB38 JB39 JC06  
4J002 CL031 DD076 DD086 DE076 DE096 DE106 DE116 DE126 DE136 DE146  
DE187 DE246 DE247 DG026 DH046 DJ007 EG056